

反应冷凝和蒸发模型及其在反应精馏中的应用

叶建初, 郑艳梅, 沙 勇

(厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 为考察反应精馏过程中反应和分离间的耦合现象, 建立了连续反应冷凝和反应蒸发模型。通过利用该模型对甲基叔戊基醚 (TAME) 合成反应精馏过程, 考察了惰性组分的存在与不存在 2 种情况下, 不同反应强度 Da 数对该过程的影响。指出了该反应精馏过程合理的塔结构形式、合适的反应强度范围、甲醇的过量程度以及产物组成状况。

关键词: 反应精馏; 反应冷凝; 反应蒸发; 反应强度

中图分类号: TQ 028 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9954(2010) 10-0163-04

Reactive condensation and evaporation models and their application in reactive distillation process

YE Jian-chu ZHENG Yan-mei SHA Yong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract In order to study the coupling between reaction and separation in the reactive distillation column, continuous reactive condensation and evaporation models were established. By means of the models, the influence of different Da numbers on the reactive distillation process of tertiary amyl methyl ether (TAME) was investigated either with or without inert components. As a result, the rational configuration of column, the suitable range of reaction intensity, the excessive amount of methanol and the feasible composition of products in this reactive distillation process were obtained.

Key words reactive distillation; reactive condensation; reactive evaporation; reaction intensity

在反应精馏过程中, 汽液相平衡和反应平衡相互作用、相互耦合, 极大地增加了反应精馏过程设计开发的难度。鉴于此, 其初始的可行性分析和概念设计方法尤为重要, 成功的概念设计可极大地提高反应精馏过程设计效率。

目前, 较有代表性的反应精馏概念设计方法有残余曲线方法、逐板计算方法和串级闪蒸、汽提方法。通过组分变量转换的方法^[1-4], 可将适用于普通精馏概念设计的残留曲线模型扩展到受平衡控制的反应精馏过程; 而对于受反应速率控制的反应精馏过程, 尽管可通过在普通残留曲线方程中引入反应项来研究^[5], 但因冷凝对过程的影响未被考虑, 无法预测塔顶组成。串级闪蒸、汽提方法采用多级串联的闪蒸和冷凝操作模拟反应精馏操作, 可预测在一定进料组成和反应强度下, 反应精馏过程能获取的塔顶和塔釜组成数据, 但此方

法的预测结果依赖于设定的各级闪蒸的闪蒸率^[6,7]。而逐板计算法^[8-9], 则通过在普通精馏过程的逐板计算方程中引入反应项, 进而建立、求解反应精馏过程, 可获取在确定进料组成、出料方式、回流比和反应强度下的出料组成和塔内摩尔分率分布, 但此方法计算量大, 事实上已接近严格的过程模拟计算。

为全面考察反应精馏过程分离与反应的耦合作用, 本文建立连续反应冷凝和反应蒸发模型, 用于预测反应精馏过程塔顶和塔底组成, 并利用此模型研究了在不同条件下, 甲基叔戊基醚 (TAME) 反应精馏塔内的分离和反应状况。

1 连续反应冷凝和反应蒸发过程模型

在任何一个反应精馏过程中, 在液相伴有反应的情况下, 气相冷凝和液相蒸发是同时发生、相

互影响的,但是长期以来反应精馏过程的设计大多是依赖于对伴有液相反应的液相蒸发过程,即依赖于残余曲线分析获取结论,而对伴有液相反应的蒸汽冷凝过程对反应精馏的影响未作考虑。事实上,反应蒸发过程更接近于反应精馏塔内提馏段的反应分离过程,其可追踪塔釜组成。本文通过建立连续反应冷凝和反应蒸发过程模型,用反应冷凝过程来描述反应精馏塔内精馏段的反应分离过程,追踪塔顶组成;使用反应蒸发过程来描述反应精馏塔内提馏段的反应分离过程,追踪塔釜组成。

连续冷凝反应过程的物理模型如图 1(a)所示,汽相以组成摩尔分率 y_i 、流率 q_v 连续冷凝于容器底部,化学反应存在于冷凝的液相中,同时容器液相以液相组成摩尔分率 x_i 、流率 q_L 连续流出容器,在此连续的反应冷凝过程中,汽液相始终维持热力学相平衡,即 y_i 与 x_i 为汽液平衡组成摩尔分率, i 代表体系内第 i 个组分。

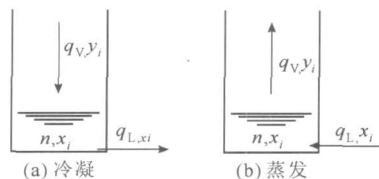


图 1 反应冷凝和反应蒸发过程物理模型

Fig 1 Physical model of the reactive condensation process and evaporation process

根据残余曲线方程建立方法,对此体系液相做物料衡算,考虑液相反应导致的液相变化,则有

$$\frac{dn}{dt} = q_L - q_v + \sum_{j=1}^N \nu_j k_j V_{cat} R_j \quad (1)$$

式中: n 为液相总物质的量, N 为液相中发生的总反应数, j 为液相中发生的第 j 个反应, ν_j 为第 j 个反应计量数, k_j 为第 j 个反应动力学常数, V_{cat} 为催化剂体积, R_j 为用摩尔分率 x_i 表示的影响第 j 个反应速率快慢的浓度项, t 为反应时间。

若假设容器中液相变化只是源于液相反应的存在,则有

$$\frac{dn}{dt} = \sum_{j=1}^N \nu_j k_j V_{cat} R_j \quad (2)$$

结合式 (1) 和式 (2), 有 $q_L = q_v$, 意味着此时汽、液相流率相等, 液相变化只源于液相反应。

对液相中第 i 组分进行物质的量衡算, 得

$$\frac{dx_i n}{dt} = y_i q_v - x_i q_L + \sum_{j=1}^N \nu_{ij} k_j V_{cat} \nu_j =$$

$$(y_i - x_i) q_v + \sum_{j=1}^N \nu_{ij} k_j V_{cat} R_j \quad (3)$$

对式 (3) 左边做全微分计算, 并将式 (2) 代入得

$$\frac{dx_i n}{dt} = x_i \frac{dn}{dt} + n \frac{dx_i}{dt} = x_i \sum_{j=1}^N \nu_{ij} k_j V_{cat} R_j + n \frac{dx_i}{dt} \quad (4)$$

结合式 (3) 和式 (4), 得

$$\frac{n}{q_v} \frac{dx_i}{dt} = y_i - x_i + \sum_{j=1}^N (\nu_{ij} - \nu_{ji} x_i) k_j \frac{V_{cat}}{q_v} R_j \quad (5)$$

令 $d\tau = \frac{q_v}{n} dt$ 且 $Da_j = \frac{k_{fj} V_{cat}}{q_v}$, k_{fj} 为第 j 个反应

的参考动力学常数, Da_j 即为 Danköehler 数, 为第 j 个反应的液相反应强度, 即可获取描述连续反应冷凝过程浓度变化的数学微分表达式:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = y_i - x_i + \sum_{j=1}^N (\nu_{ij} - \nu_{ji} x_i) \frac{k_j}{k_{fj}} Da_j R_j \quad (6)$$

对图 1(b) 中所示的连续蒸发反应过程, 同样假设容器中液相变化只是源于液相反应的存在, 则可按照建立连续冷凝反应过程数学模型的方法, 获取如下描述连续蒸发反应过程浓度变化的数学微分表达式:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i + \sum_{j=1}^N (\nu_{ij} - \nu_{ji} x_i) \frac{k_j}{k_{fj}} Da_j R_j \quad (7)$$

式 (6) 和 (7) 中, Da_j 可从 0 变化至 ∞ , 当 Da_j 远小于 1 时, 意味着此反应对过程的影响较小, 整个过程由汽液相平衡控制, 而当 Da_j 远大于 1 时, 此反应趋近平衡, 整个过程由此反应平衡控制。如上述 2 种过程中均不存在反应, 即 $Da_j = 0$ 时, 则式 (6) 和式 (7) 可分别简化为如下形式:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = y_i - x_i \quad (8)$$

$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i \quad (9)$$

由此可明显看出, 在无液相反应时, 上述的连续冷凝过程可看作连续蒸发过程的逆过程, 而式 (9) 同无反应的残余曲线公式形式相同。

对于由式 (6) — (7) 所描述的反应冷凝和蒸发过程而言, 在 τ 值从 0 变化至无穷大的过程中, 体系会在汽液相平衡和液相反应的共同作用下, 进入组成不再变化的状态, 若该状态组成为非纯组分, 则可称该组成状态为反应共沸物, 反应共沸物为反应精馏特有的反应分离耦合汽液平衡组成^[10]。对于一个多元体系反应精馏过程, 同残余曲线应用相似, 在不同的初始组成下, 求解式 (6) — (7) 即可获取一系列初始组成和反应强度下的反应冷凝曲线和反应蒸发曲线, 从而获取在反应精馏塔塔顶和塔釜出现的

组成信息状况。

2 TAME合成反应精馏过程研究

2.1 反应动力学和相平衡计算

TAME可采用反应精馏方法合成,其原料为2种烯烃,2M1B(2-甲基-1-丁烯)和2M2B(2-甲基-2-丁烯),以及MEOH(甲醇)。利用Arafaj等^[11]报道的该合成反应过程3个主要反应及其反应动力学数据,以及对TAME合成多元体系汽液相平衡计算可获取较高精确度的UNFAC热力学模型,计算求解式(6)–(7),得到反应冷凝曲线和反应蒸发曲线,即可考察TAME合成反应精馏过程的组成信息。

在此体系不存在反应时,即 $Da=0$ 时,图2给出了根据式(9)计算获取的四元体系残留曲线以及体系固定点计算结果,如采用式(8)计算则得到相同的曲线,但体系的稳定点和不稳定点位置需互换。由计算发现,体系存在2个稳定点,即纯组分TAME和MEOH以及一个不稳定点,即2M1B和MEOH形成的均相共沸物。

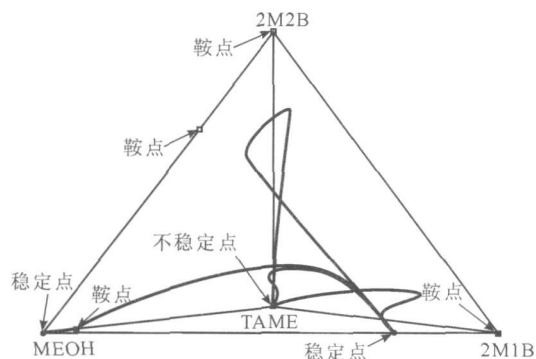


图2 TAME合成过程四元体系蒸发过程分析

Fig 2 Analysis on evaporation process of quaternary system in TAME reactive distillation process

2.2 TAME合成过程反应冷凝和蒸发分析

根据TAME合成过程反应动力学和汽液相平衡,利用不同的 Da ,计算式(6)–(7),考察此合成过程四元体系的反应冷凝和反应蒸发过程,可衡量反应与分离耦合体系中反应动力学对反应分离过程的影响。本文 Da 数为2M1B与MEOH反应生成TAME的反应强度参数 Da ,以此为基准,在同一操作条件下其余反应的 Da 数可通过只与反应特性有关的 k_f 相对大小获知。图3(a)–(d)为TAME合成反应冷凝曲线,图3(e)–(h)为TAME合成反应蒸发曲线, $X_1 = x(\text{MEOH}) + x(\text{TAME})$, $X_2 = x(2\text{M1B}) + x(\text{TAME})$ 。

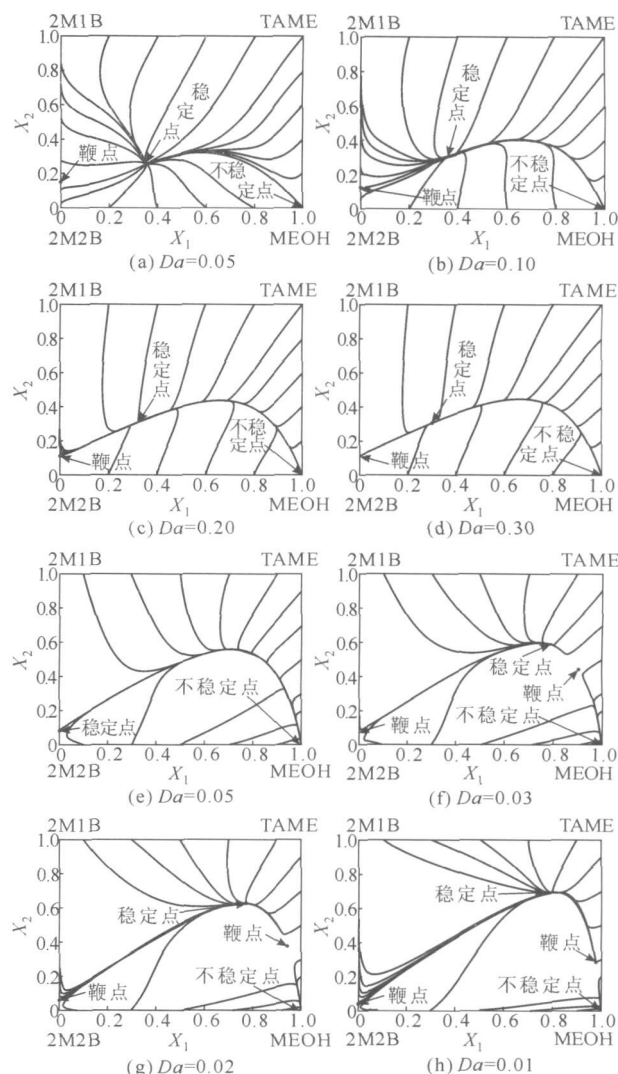


图3 TAME反应精馏过程四元体系反应冷凝和反应蒸发过程分析
Fig 3 Analysis on reactive condensation and evaporation process of quaternary system in TAME reactive distillation process

由图3可知,对反应冷凝过程来说,当 $Da=0.05$ 时体系并不存在反应平衡限制,反应体系的稳定点为一四元反应共沸物,只有当 Da 增大到0.20以后,体系才受明显的反应平衡影响;但在反应蒸发过程中,当 $Da=0.05$ 时,体系已受强烈的反应平衡影响,原本存在的四元反应共沸物组成点消失,纯组分MEOH成为反应体系的唯一稳定点,且只有当 Da 小于0.03时,反应的强烈影响才有所减弱。

图4为在图3中所考察的不同反应强度下,根据式(6)或式(7)右边最后一项表示的反应速率表达式计算获取的在反应冷凝和蒸发过程中的量纲一反应速率。计算从同一个组成初始点开始,该组成仅包含MEOH和2M2B,其中MEOH摩尔分率为

0.40。从图 4 给出的反应速率趋势可以看出,在反应冷凝过程中,在整个过程中反应总是朝着生成 TAME 的方向进行,且随着 Da 的增大反应更快地达到平衡状态。然而在反应蒸发过程中,绝大部分时候 TAME 进行分解反应而被消耗。图 3 中给出的 2 种截然不同的趋势,在于这反应蒸发和冷凝过程中反应速率和方向间存在着的差异。

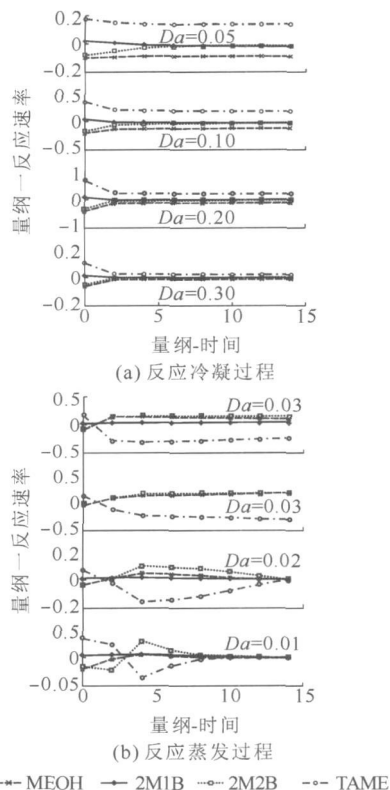


图 4 TAME 反应精馏过程四元体系反应冷凝和反应蒸发过程反应速率
Fig 4 Reaction rate in reactive condensation and evaporation process of quaternary system in TAME reactive distillation process

综上所述,只有反应冷凝过程适合 TAME 反应精馏工艺,即反应段应该设置在反应精馏塔进料板以上的位置,而进料板以下应该存在一个无反应区域,只有这样才有可能在塔釜得到高纯度 TAME 产品。此外合适的反应强度 Da 在 0.10—0.20 之间,因为当 Da 大于 0.20 时,反应速率太快,对于非均相的 TAME 合成过程而言,催化剂的内扩散影响会较为明显,而在 Da 小于 0.10 情况下, TAME 合成速率慢,需要更多的塔板才能实现反应精馏的目的。然而,反应冷凝曲线预测的反应精馏塔塔顶馏出物为一四元反应共沸物,其中包含了产物,同时也含有烯烃和 MEOH 这 2 种反应原料,因此为实现烯烃的完全转化,实现 TAME 反应精馏合成过程,必须破坏此四元反应共沸物的形成。

2.3 惰性组分对 TAME 合成过程的影响

在实际工业 TAME 合成时,所用原料烯烃来自催化裂化,含有大量 C_5 烷烃,如 $n-C_5$ (正戊烷) 和 $i-C_5$ (异戊烷),这些烷烃不参加反应,并可与 MEOH 形成共沸物,为简化分析过程,文中用 $i-C_5$ 作为物化性质均极为相似的所有 C_5 烷烃的代表,并根据式 (6) 计算了 Da 对反应冷凝过程的影响,结果如图 5 所示, $X_1 = x(\text{MEOH}) + x(\text{TAME})$, $X_2 = x(2\text{M1B}) + x(2\text{M2B}) + x(\text{TAME})$ 。对其分析发现,在引入 $i-C_5$ 之后,体系的稳定点从原本的四元反应共沸物变成了 $i-C_5$ 和 MEOH 二元共沸物,其将作为塔顶馏出物产出,此时作为反应物的烯烃可在反应精馏塔内完全反应转化,且产物 TAME 可避免从塔顶离开反应精馏塔。因此,原料烯烃中 C_5 烷烃的存在有利于 TAME 合成反应精馏工艺。由图 5 给出的 Da 影响趋势可知, C_5 烷烃的存在使 TAME 反应精馏过程在考察的 Da 范围内均可实现,而从反应速率快慢选择方面出发,可知更为合适的 Da 应该在 0.05—0.10 其低于没有 C_5 烷烃存在的情况。

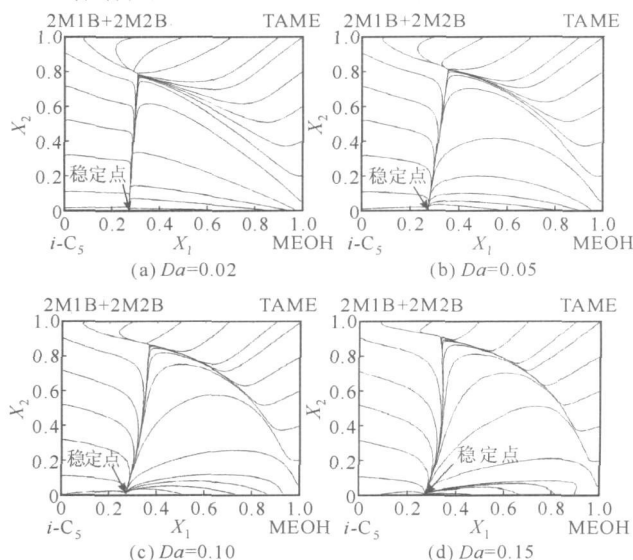


图 5 有 $i-C_5$ 存在时 TAME 反应精馏过程体系反应冷凝过程分析

Fig 5 Analysis on reactive condensation process of system in TAME reactive distillation process in presence of isopentane

另一方面,为了实现夹带 C_5 烷烃从反应精馏塔塔顶离开的目的, MEOH 需要过量使用,合适的 MEOH 过量程度应该是除与烯烃反应的 MEOH 外,剩余的过量 MEOH 需与体系中 C_5 烷烃形成共沸物从塔顶离开,而在塔釜不含有 MEOH。根据 MEOH 与 C_5 烷烃形成的共沸物组成,利用 UN FAC 热力学模型计算即可获知过量 MEOH 的数量,其具体数值

【下转第 176 页】

- doplastic fluids with a Scaba 6SRGT impeller[J]. Chemical Engineering and Processing 2008, 47(12): 2218-2227.
- [6] CHAPPLE D, KRESTA S M, WALL A, et al The effect of impeller and tank geometry on power number for a pitched blade turbine[J]. Transactions of the Institution of Chemical Engineers 2002, 80(A): 364-372
- [7] YAPICI K, KARASOZEN B, SCHÄFER M. Numerical investigation of the effect of the Rushton type turbine design factors on agitated tank flow characteristic[J]. Chemical Engineering and Processing 2008, 47(8): 1340-1349
- [8] 詹晓北, 郑志永, 吴剑荣, 等. 一种针对高粘度发酵过程的气液分散型搅拌桨: 中国, 200810242675. 1[P]. 2009-07-15
- [9] LUO H, SVENDSEN H F. Theoretical model for drop and bubble breakup in turbulent dispersions[J]. American Institute of Chemical Engineers Journal 1996, 42(5): 1225-1233
- [10] HIBBELER R C. 材料力学[M]. 汪越胜, 译. 北京: 电子工业出版社, 2006: 149-155
- [11] KAWASE Y, HALARD B, MOO-YOUNG M. Liquid-phase mass transfer coefficients in bioreactors[J]. Biotechnology and Bioengineering 1992, 39: 1133-1140
- [12] KERDOUSS F, BANNARIA A, PROULX P, et al Two-phase mass transfer coefficient prediction in stirred vessel with a CFD model[J]. Computers and Chemical Engineering 2008, 32(8): 1943-1955
- [13] MONTANTE G, PAGLIANTIA, MAGELLI F. Experimental analysis and computational modelling of gas-liquid stirred vessels[J]. Chemical Engineering Research and Design 2007, 85(A5): 647-653
- [14] KNOCH A. Influence of non-Newtonian flow behavior on mixing process characteristics[J]. Chemical Engineering and Technology 1999, 22(2): 112-118
- [15] GALACTION A J, CASCAVAL D, ONISCU C, et al Evaluation and modeling of the aerobic stirred bioreactor performances for fungus broths[J]. Chemical and Biotechnical Engineering Quarterly 2005, 19(1): 87-97.

【上接第 166页】

需根据原料中 C_5 烷烃的实际组成来确定。如果过量 MEOH 的数量超过与原料中 C_5 烷烃形成共沸组成的需要, 过量的 MEOH 可能将出现在塔釜中, 从而无法获取高纯度 TAME 产品。

3 结论

通过建立连续反应冷凝和蒸发模型, 研究在连续反应冷凝和蒸发过程中的液相浓度变化, 可考察反应强度对反应和分离耦合过程液相组成变化趋势的影响, 以及对体系固定点的影响。通过利用此模型, 研究了在不同条件下的 TAME 反应精馏塔分离和反应状况, 计算结果表明, 合适的 TAME 反应精馏过程的反应强度 Da 应该在 0.05—0.10 之间, 且反应段应该设在进料板以上的位置, 烷烃原料中作为惰性组分的 C_5 烷烃, 可破坏反应体系间原本会形成的四元反应共沸物, 从而实现烷烃的完全转化, 为实现 TAME 反应精馏过程和夹带 C_5 烷烃塔顶采出, 过量 MEOH 的数量应满足与原料中 C_5 烷烃形成共沸组成的需要。

参考文献:

- [1] ESPINOSA J, AGUIRRE P A, PEREZ G A. Product composition regions of single feed reactive distillation columns mixtures containing inerts[J]. Ind Eng Chem Res 1995, 34(3): 853-861
- [2] UNG S, DOHERTY M F. Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions[J]. Chem Eng Sci 1995, 50(1): 23-48
- [3] OKASINSKIM J, DOHERTY M F. Thermodynamic behavior of reactive azeotropes [J]. AIChE J 1997, 43(9): 2227-2238
- [4] OKASINSKIM J, DOHERTY M F. Prediction of heterogeneous reactive azeotropes in esterification systems [J]. Chem Eng Sci 2000, 55(22): 5263-5271
- [5] THEL C, SUNDMACHER K, HOFFMANN U. Residue curve maps for heterogeneously catalysed reactive distillation of fuel ethers MTBE and TAME [J]. Chem Eng Sci 1997, 52(6): 993-1005
- [6] CHADDA N, MALONE M F, DOHERTY M F. Effect of chemical kinetics on feasible splits for reactive distillation [J]. AIChE J 2001, 47(3): 590-601
- [7] NISOLIA, MALONE M F, DOHERTY M F. Attainable regions for reaction with separation[J]. AIChE J 1997, 43(2): 374-387
- [8] BUZAD G, DOHERTY M F. New tools for the design of kinetically controlled reactive distillation columns for ternary mixtures [J]. Computers Chem Eng 1995, 19(4): 395-408
- [9] CHADDA N, MALONE M F, DOHERTY M F. Feasible products for kinetically controlled reactive distillation of ternary mixtures [J]. AIChE J 2000, 46(5): 923-936
- [10] SONG W, HUSS R S, DOHERTY M F, et al Discovery of a reactive azeotrope [J]. Nature 1997, 388(7), 561-563
- [11] AL-ARFA J M A, LUYBEN W L. Plantwide control for TAME production using reactive distillation [J]. AIChE J 2004, 50(7): 1462-1473